Der Schleimkörper des Samens von Plantago Psyllium.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Pflanzenschleime.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

(II. Sektion)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt am 1. Februar 1904

von

Jodocus Fiehe

aus Rheine.

München 1904

Druck von M. Ernst, Senefelderstrasse 4.

Der Schleimkörper des Samens von Plantago Psyllium.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Pflanzenschleime.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

(II. Sektion)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt am 1. Februar 1904

von

Jodocus Fiehe

aus Rheine.

München 1904

Druck von M. Ernst, Senefelderstrasse 4.

Meiner teuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet vom Verfasser.

Der Schleimkörper des Flohsamens befindet sich in der sekundären Membran der Epidermiszellen von Plantago Psyllium. Da dieser Körper Gegenstand der nachfolgenden Arbeit ist, mögen zunächst einige Notizen über den Samen von Plantago Psyllium folgen.

Der Samen ist zirka 3 mm lang, 1—1,5 mm breit, zugespitzt oval, auf der Bauchseite von den beiden Längsseiten her zusammengebogen. Die Farbe ist mattbraun, auf dem Rücken befindet sich eine lebhaft rotbraune Stelle. Der Samen kommt zum grössten Teil von Südfrankreich aus in den Handel, wo die Stammpflanze: „Plantago Psyllium" in grossen Mengen angebaut wird. Besonders in den Mittelmeergebieten Frankreichs finden wir grosse Anpflanzungen.

Der Flohsamenschleim gehört zu den Pflanzenschleimen. Unter Pflanzenschleime versteht man die in Wasser löslichen, durch Alkohol fällbaren Kohlehydrate der Pflanzen, welche in ihren Lösungen eine dickliche, fadenziehende oder gallertartige Konsistenz besitzen.

Im Jahre 1844 begann Dr. C. Schmidt[1]) eine Arbeit über Pflanzenschleim. Schmidt kam zu dem Resultat, dass der Pflanzenschleim als ein Uebergangsstadium von Stärke oder Gummi zur Holzfaser aufzufassen sei.

---

[1]) Annalen 51, pag. 29.

Kirchner und Tollens[1]) untersuchten: Quitten, Leinsamen- und Flohsamenschleim. Von letzterem heisst es: Der Schleimkörper hat die Formel $C_{18}H_{28}O_{14}$ und setzt sich zusammen aus einer chemischen Verbindung von Cellulose und Gummi nach folgender Formel:

$$C_6H_{10}O_5 + 2C_6H_{10}O_5 = C_{18}H_{28}O_{14} + H_2O.$$

Er besteht also aus 1/3 Cellulose und 2/3 Gummi, welch letzterer sich in einen gärungsfähigen Zucker verwandelt. Zucker und Gummi sind rechtsdrehend.

Schmidt[2]) gibt in seiner Abhandlung über den Schleimkörper an, dass selber durch verdünnte Säuren in Gummi und einen gärungsfähigen Zucker gespalten wird. Es gelang ihm den Zucker krystallisiert zu erhalten und liess die Drehung $[A]_D = 21^0$ auf Holzzucker $C_6H_{12}O_6$ schliessen. Er stellte ferner das Phenylglykoseosazon dar, welches den Schmelzpunkt 155^0 hatte. Zum Schlusse seiner Arbeit schreibt er: „Hiernach dürfte das Vorhandensein des Xylins in der Epidermis von Plantago Psyllium bewiesen sein".

Eine ähnliche Arbeit über „Flohsamenschleim" führte R. Bauer[3]) aus. Er untersuchte die bei der Hydrolyse des Flohsamenschleims entstehenden Zuckerarten und wies darin die Xylose nach.

Auf Veranlassung des Herrn Obermedizinalrat Hofrat Prof. Dr. A. Hilger unternahm ich die Untersuchung des Flohsamenschleims, welche dadurch besonderes Interesse gewann, dass bereits mehrere Arbeiten

---

[1]) Ch. Zeit, 1875, pag. 334.

[2]) Chem. C. Bl., 1888, pag. 1478.

[3]) L. A. & Journ. f. Chem. (2.) 30, pag. 387.

über Pflanzenschleime[1]) im Laboratorium für angewandte Chemie mit Erfolg ausgeführt wurden.

Das Ausgangsmaterial, ein schöner frischer Samen, bezog ich von Gehe & Co., Dresden-N.

Darstellung des Schleimkörpers.

Wie schon erwähnt verwandte ich Semen Psylli Gallici von Gehe & Co., Dresden. Es war dies das beste Material, welches zu erhalten war, denn der Samen war vorjährig und verhältnismässig wenig mit anderen Samen verunreinigt, wenngleich auch bei diesem Samen viel Sand und Kalkstückchen gefunden wurden. Sehr zu empfehlen war, eine mechanische Reinigung des Samens vorzunehmen, denn dadurch erspart man sich das wiederholte Auflösen und Fällen des Schleims. Bei dem aus ungereinigten Samen hergestellten Schleimkörper fand ich z. B. 12 und mehr Prozent Asche.

Die Reinigung des Samens wurde dadurch vorgenommen, dass zunächst vom Sand abgesiebt wurde, dann wurden die grösseren Sand- und Quarzstückchen ausgesucht und schliesslich der Samen unter scharfem Wasserstrahl gewaschen. Je 2 kg des so gereinigten und gewaschenen Samens wurden mit 10 kg Wasser unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Nach 24 Stunden war ein zäher, gallertartiger Schleim entstanden, den ich nach verschiedenen Methoden vom Samen zu trennen suchte. Weder durch Abgiessen

---

[1]) a) Hilger & Dreyfus: Fragmentschleim. Ber. 33 (1900) 1. 1178.
b) Hilger & Rottenfusser: Leinsamenschleim. Ber. 1902. 2. 1841. 4. 4444.
c) Hilger & Thamm: Inauguraldissertation 1903.

noch durch Reiben durch ein Sieb erreichte ich meinen Zweck, wohl aber indem ich stets kleine Portionen des Schleims im Spitzbeutel von dichtem Gewebe durch Pressen mit der Hand vom Samen befreite. Der so gewonnene Rohschleim enthielt noch viele mechanische Beimengungen, die ich zum grössten Teil durch Pressen durch ein ziemlich festes Coliertuch entfernte. Der so gereinigte Schleim konnte aber noch nicht sofort gefällt werden, denn ein Versuch zeigte, dass noch ein hoher Aschengehalt von 6 und mehr Prozent vorhanden war. Um nun sofort den Aschengehalt bei der ersten Fällung auf 1—2% herabzusetzen, wurde sowohl der Schleim wie auch die Alkohol-Aethermischung die zum Fällen verwandt wurde, angesäuert. Je 1 kg Schleim wurde mit 5,0 gr konz. HCl. versetzt, zwei Stunden stehen gelassen und in eine angesäuerte Mischung von 3 kg Alkohol und 1 kg Aether gegossen. Der Schleimkörper fiel in langen Fäden und Flocken aus, ballte sich durch längeres Schütteln zusammen und schwamm als fingerdicke Schicht auf der Alkohol-Aether-Mischung. Er wurde mittels feinen Haarsiebes von der Alkohol-Aether-Mischung entfernt und in einer Schale mit Alkohol gewaschen, dann abermals auf das Sieb gebracht und nun mit Alkohol-Aether bis zur neutralen Reaktion nachgewaschen. Der letzte Rest Alkohol wurde mit Aether entfernt und dann der Körper bei gelinder Temperatur getrocknet. Er stellte fast weisse, den Bastfasern ähnliche Fäden dar, welche sich leicht zu einem feinen Pulver verreiben liessen. Der so gewonnene Schleimkörper enthielt 1,3% Asche und musste also einer zweiten Reinigung unterzogen werden. Beim Auflösen des Schleimes in Wasser war die Vorsicht

zu gebrauchen, dass der staubtrockene, fein gepulverte und gesiebte Körper im Mörser mit Eiswasser angerieben wurde und dann erst in lauwarmes Wasser hereingegossen und durch Digerieren gelöst wurde. Behandelt man den Schleimkörper sofort mit warmem Wasser, so ist eine völlige Lösung nicht möglich, da ein Teil aufquillt und den übrigen Schleimkörper als schützende Hülle umgibt. Der gelöste Schleim wurde genau wie bei der ersten Fällung behandelt. Der durch zweimaliges Auflösen und Fällen gewonnene reine Schleim enthielt noch zirka 0,6 % Asche.

Quantitative Bestimmung der Asche.

Der gereinigte und zu einem feinen Pulver zerriebene, dann bei 105° getrocknete Schleimkörper wurde im Platintiegel verascht.

I. Aschebestimmung.

Angewandte Substanz	0,1625
gef. Asche	0,0011
% Asche	0,672

II. Aschebestimmung.

Angewandte Substanz	2,082
gef. Asche	0,014
% Asche	0,67

Die qualitative Untersuchung der Asche ergab:
Ca, Mg, K, Fe, PO_4H_3, CO_2, H_2SO_4, SiO_2.

Bestimmung der Cellulose.

Zur quantitativen Bestimmung der Cellulose wurde die von Lange[1]) angegebene und von Tollens modifizierte Methode angewandt.

[1]) Zeit. f. phys. Ch. XIV. 15. 217, 283.

10,0gr über Phosphorpentoxyd getrockneter Schleim wurde mit 40 ccm Wasser und 40,0 Aetzalkali in einer tubulierten Retorte im Glyzerinbade erhitzt. Die Temperatur wurde so reguliert, dass nach einer Stunde zirka 180° erreicht waren und die Gasentwickelung aufgehört hatte. Nun wurde die Mischung auf 70° erkalten gelassen und mit heissem Wasser in ein Becherglas gespült, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Natronlauge wieder alkalisch gemacht. Die Cellulose schied sich in Flocken ab. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und der Niederschlag auf einem mit Asbest präparierten, geglühten Gooch-Tiegel gesammelt, getrocknet und gewogen. Das Auswaschen der Cellulose geschah zunächst mit heissem Wasser, dann mit heissem Alkohol und schliesslich mit Aether.

I.

Angewandte Substanz	10,0 gr
Gooch Tiegel u. Cellulose	16,3662
Gooch Tiegel u. Asche	16,1120
Cellulose	0,2542

% Cellulose 2,542.

II.

Angewandte Substanz	10,0 gr
Gooch Tiegel u. Cellulose	16,4121
Gooch Tiegel u. Asche	16,1380
Cellulose	0,2741

% Cellulose 2,741.

Es waren also im Mittel 2,64% Cellulose vorhanden.

Eigenschaften und Reaktionen des Schleimkörpers.

In Wasser war der Schleim zu einer fast klaren, gallertartigen Flüssigkeit löslich, welche durchaus neutrale Reaktion zeigte und Fehling'sche Lösung nicht reduzierte — Abwesenheit von Zucker —. Weder die Lösung des Schleims, noch das angefeuchtete Pulver gab mit Jodlösung Stärkereaktion. Mit verdünnten Salzlösungen trat keine Ausscheidung ein, doch liess sich der Schleimkörper mit gesättigter Kochsalzlösung aussalzen, eine Eigenschaft, welche auch Pohl[1]) beobachtete. Eine kleine Menge des Schleimkörpers mit etwas Kalium im Reagensrohr erhitzt, in Wasser aufgenommen und mit einigen Tropfen Ferro- und Ferrisalzlösung versetzt, gekocht und mit Salzsäure angesäuert, gab keine Berliner Blau-Reaktion — Abwesenheit von Stickstoff —. Erwärmt man eine kleine Menge Substanz mit Jod und Alkali, so tritt Jodoformgeruch auf. Diese Eigenschaft teilt der Schleim mit vielen Kohlehydraten.

Furfurolreaktion: 5,0 gr Schleim wurde in einen 300 ccm fassenden Kolben mit 100 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,16 im Bade von Ros'schen Metall erhitzt. Das Destillat gab:

1. Die charakteristische Braunrotfärbung mit Anilinacetatlösung.

2. Erhielt ich nach der Neutralisation mit gepulvertem Natriumkarbonat und dem Ansäuren mit Essigsäure auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin ein schwerlösliches Furfurolphenylhydrazon von Schmelzpunkt 96°.

Der Nachweis von Pentosen war also mit Sicher-

---

[1]) Zeit f. phys. Chem. 14 pag. 150.

heit geführt. Um eventuelle Hexosegruppen nachzuweisen, bediente ich mich der Schleimsäure und der Zuckersäurereaktion und war ich in der Lage, beide Säuren nachweisen zu können.

Ich erhielt geringe Mengen Schleimsäure vom Schmelzpunkt 213 °. Die Zuckersäure resp. das saure, zuckersaure Kali erhielt ich ebenfalls in geringen Mengen. Es gelang mir zwar nicht, das Silbersalz darzustellen, doch waren sämtliche Eigenschaften der Zuckersäure vorhanden. Die Lösung reduzierte nämlich Fehling'sche Lösung nicht, wohl aber trat beim Kochen mit amoniakalischer Silberlösung Bildung eines Silberspiegels ein.

Quantitative Bestimmung der Pentosane.

Zur Bestimmung der Pentosane wurde die von Jäger und Unger[1]) erprobte Barbitursäure Methode angewandt.

Die abgewogene Menge-Substanz wurde in einen 300 ccm fassenden Destillationskolben gebracht, 100 ccm reine 12 % Salzsäure hinzugegeben und der Kolben mit einem zweifach durchlöcherten Kautschukstöpsel verschlossen, durch dessen Bohrung ein mit einer kugelförmigen Erweiterung versehenes, zum Kühler führendes Rohr ging, während durch die andere Bohrung ein Hahntrichter bis nahe auf den Boden reichte. Der Kolben wurde in einem Bade von Ros'schem Metall erhitzt, wobei die Temperatur von 140 – 160 ° eingehalten werden musste. Das Destillat wurde in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase aufgefangen und zwar wurde so lange destilliert, bis im abfliessenden Destillat mit Anilinacetat kein Furfurol mehr nach-

[1]) Berichte XXXV. Heft 20, pag. 4441.

gewiesen werden konnte, was nach 3—4 Stunden der Fall war. Es wurde natürlich dem abfliessenden Destillat entsprechend 12 % Salzsäure aus dem Tropftrichter zufliessen gelassen. Zum Destillate wurden 25 ccm einer 2 %igen Lösung von Barbitursäure in 12 % Alkohol hinzugegeben, wobei eine sofortige Gelbfärbung auftrat. Das Gemisch wurde 12 Stunden unter wiederholtem Umrühren stehen gelassen und schied sich das Kondensationsprodukt Furfurol-Barbitursäure in schön gelben Flocken ab. Die überstehende Flüssigkeit war fast klar und konnte sehr gut abfiltriert werden. Das Abfiltrieren des Niederschlages geschah mittels des Goochtiegels und zwar mit der Vorsicht, dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit möglichst vollständig abfiltriert wurde, ehe der Niederschlag in den Tiegel kam. Der Niederschlag wurde nachgewaschen und dann bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I.

Angewandte Substanz	0,1881
Gewogenes Kondensations-Produkt	0,1917
Lösungscoefic.	0,0056
Gesamt. Kondensations-Produkt	0,1973
% Furfurol	48,870
% Pentosan	89,91

II.

Angewandte Substanz	0,1785
Gewogenes Kondensations-Produkt	0,1774
Lösungscoefic.	0,0061
Gesamt. Kondensations-Produkt	0,1835
% Furfurol	48,63 %
% Pentosan	89,48 %

Angegebene Werte der Pentosane sind nach der allgemeinen von Körber[1]) aufgestellten Formel berechnet. Da aber Arabinose und Xylose sehr verschiedene Mengen Furfurol liefern, die eine Differenz bis zu 10 % aufweisen und Hexosen ebenfalls geringe Mengen Furfurol liefern, so können angegebene Zahlen keinen Anspruch auf absolute Richtigkeit machen, vielmehr würde die Zahl 89,91 % Pentosan noch eine Reduktion zu erfahren haben.

Die Oxydation des Schleimkörpers mittels Salpetersäure.

Die Bestimmung wurde nach dem von Tollens & Crydt[2]) ausgearbeiteten und von Rottenfusser[3]) verbesserten Verfahren ausgeführt.

5,0 gr des bei 105° getrockneten Körpers wurden in einem Becherglase von 5,7 cm Durchmesser mit 60 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,15 im Wasserbade so lange erwärmt, bis die Flüssigkeit auf $^1/_3$ reduziert war, dann wurden 100 ccm Wasser zugesetzt und zwei Tage unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Die ausgeschiedene Schleimsäure wurde auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, zweimal mit je 5 ccm sehr kalten Wasser nachgewaschen, dann bei 100° getrocknet und gewogen. 75 Teile der erhaltenen Schleimsäure entsprechen 100 Teilen Galactose. Der Lösungscoeficient berechnet sich für 100 ccm auf 0,333 gr. Die Beob-

---

[1]) Journ. f. Landwirtschaft 1901 IV, pag. 357.

[2]) Berichte 19. 3115.

[3]) Inaugural-Dissert. München 1903.

achtung, wonach viele Pflanzenstoffe, Gummiarten, Pflanzenschleime und Pektinkörper Schleimsäure geben, wurde schon von Guerin, Varry[1]) gemacht. Die Beziehungen dieses Oxydationsproduktes zur Galactose hat Berthelot 1860 festgelegt. Der Nachweis der Schleimsäure aus dem Flohsamenschleim ist bis jetzt nicht geliefert worden und hängt dieses jedenfalls mit der schweren Reinigung des Schleimkörpers einerseits, anderseits mit der verhältnismässig geringen Ausbeute an Schleimsäure zusammen.

Angewandte Substanz	Gewogene Schleimsäure	Gesamte Schleimsäure	% Galactan	% Galactose
10,0 gr	0,1710	0,5043	5,73	6,724
10,0 gr	0,1620	0,4953	5,628	6,601
10,0 gr	0,1842	0,5175	5,90	6,90

Elementaranalyse des Schleimkörpers.

Um die Elementarzusammensetzung des Schleimkörpers zu ermitteln, wurde der Schleim zunächst 4mal gefällt und dadurch der Aschegehalt auf 0,21 % herabgedrückt. Eine grosse Schwierigkeit bei der Verbrennung bot die grosse Hygroskopizität des Körpers. Die besten Resultate erhielt ich bei der Verbrennung im Schiffchen. Der Schleimkörper wurde 3 Stunden im Schiffchen, welches in einem grossen Filterglase lag, getrocknet, dann im verschlossenen Filterglas gewogen und später Schiffchen nebst Filterglas zurückgewogen. Es war auf eine feine Pulverung des Schleims

[1]) Annalen 4. 255.

besonders zu achten, denn der, wenn auch geringe, Aschengehalt hält stets Kohlenstoff zurück.

I.

Angewandte Substanz	0,1592
Gef. CO_2	0,2614
% C	44,783
Gef. H_2O	0,089
% H	6,254

II.

Angewandte Substanz	0,1631
Gef. CO_2	0,2674
% C	44,706
Gef. H_2O	0,0920
% H	6,310

Die erste elementare Zusammensetzung des Schleimkörpers wurde von Kirchner & Tollens[1]) angegeben. Die Formel soll der eines anhydridartigen Körpers von der Zusammensetzung:

$$(C_6 H_{10} O_5)_3 - 1 H_2O$$

entsprechen.

Da der Körper aber bei der Hydrolyse in Pentosen und Hexosen zerfällt, ist seine Zusammensetzung wohl nicht die richtige. Die Resultate meiner Elementaranalyse sind das Mittel von zirka 10 Analysen:

C 44,74 %
H 6,24 %
O 49,02 %

Ein Körper von der Zusammensetzung $C_5 H_8 O_4$ verlangt: C 45,4 %; H 6,0 %; O 48,6 %. Ein Körper

[1]) Ch. Z. 1875 pag. 334.

von der Zusammensetzung $C_6 H_{10} O_5$ verlangt: C 44,45 %; H 6,17 %; O 49,38 %. Wie aus den Analysen-Resultaten ersichtlich, liegen die gefundenen Werte zwischen Beiden und ist der Schleimkörper als eine hochmolekulare Verbindung von Pentose und Hexoseanhydrid anzusehen. Es wäre nicht richtig, allein auf die prozentische Zusammensetzung hin folgende Schlussfolgerung zu ziehen, aber in Verbindung mit der quantitativen Pentosan und Galactan-Bestimmung kann jedoch die Behauptung ausgedrückt werden, dass weder die Formel $C_5 H_3 O_4$ noch die Formel $C_6 H_{10} O_5$ der wahren Zusammensetzung entspricht, sondern eine Verbindung von $(C_5 H_3 O_4)_9 + C_6 H_{10} O_5$ wahrscheinlich ist.

Versuche über die Hydrolyse des Schleimkörpers.

Die hydrolytische Spaltung des Schleimkörpers wurde zuerst von Kirchner & Tollens ausgeführt, und zwar bewirkten sie selbe durch Behandeln mit $1^1/_4$ % H_2SO_4. Ich versuchte zunächst mit verdünnter Oxalsäure zu hydrolysieren, weil einerseits die Oxalsäure leicht wieder entfernt werden kann und anderseits schwache Säuren bei der Hydrolyse vorzuziehen sind, denn sie bewirken farblosere Zuckerlösungen, welche nicht mit Zersetzungsprodukten des gebildeten Zuckers verunreinigt sind. Nach 5stündiger Hydrolyse war die Reaktion noch nicht beendet und nach 10stündigem Kochen war die Lösung ziemlich dünnflüssig geworden, liess jedoch auf Zusatz von Alkohol und Aether noch grosse Mengen eines weissen Körpers fallen, der bis jetzt als Gummi bezeichnet wurde und

wohl als ein Zwischenprodukt zwischen Schleim und Zucker anzusehen ist. Ich bezeichne den Körper als Zwischenprodukt, weil er die Eigenschaften des Schleims verloren hat und durch Hydrolyse in Pentosen und Hexosen spaltbar ist. Die völlige Hydrolysierung des Körpers erreichte ich jedoch mit Oxalsäure nicht und versuchte ich die Spaltung mit H_2SO_4 zu bewirken. Die besten Resultate erhielt ich durch Kochen mit 0,5 bis 1 % Schwefelsäure, denn einerseits waren nur geringe Mengen Zwischenprodukte vorhanden, anderseits war die Zuckerlösung von rein süssem, nicht bitterem Geschmack und schönem goldgelben Aussehen.

Hydrolyse des Flohsamenschleims.

100,0 gr Schleim wurden mit 2 Liter Wasser und 20 ccm konz. Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt. Zunächst quoll der Schleim auf um nach 4 Stunden völlig in Lösung zu gehen und eine goldgelbe, klare nicht schleimige Flüssigkeit zu liefern. Die mit frischgeglühter Tierkohle entfärbte und mit Baryumkarbonat neutralisierte Zuckerlösung wurde heiss filtriert und im Vacuum eingedampft. Auf die vollkommene Neutralisation der Zuckerlösung war besonders zu achten, denn es bildet sich bei der Hydrolyse ein Zwischenprodukt sauerer Natur, welches schwer neutralisiert wird, als Baryumsalz in Alkohol unlöslich, aber als freier Körper etwas in Alkohol löslich ist, so in die Zuckerlösung gelangt und selbe am krystallisieren hindert. Die auf zirka 150,0 eingedampfte Zuckerlösung wurde in eine Mischung von 300,0 gr Alkohol und 100,0 gr Aether gegossen, worauf sich geringe Mengen der Baryumverbindung des Zwischenproduktes

ausschieden. Die alkoholische Lösung wurde eingedampft und der Zuckersirup mit Methylalkohol aufgenommen, wobei wieder Ausscheidungen auftraten. Diese methylalkoholische Zuckerlösung wurde gut abgekühlt und unter stetem Umrühren in Eis-Aether gegossen. Der Zucker schied sich in weissen Flocken aus, welche jedoch so hygroskopisch waren, dass sie sofort an der Luft zerflossen. Zu meinen weiteren Untersuchungen verwandte ich einen möglichst weit eingedampften Sirup und versuchte einerseits durch Krystallisation den einen oder anderen Zucker aus der Lösung zu erhalten, anderseits mittels der von Hilger und Rottenfusser[1]) angegebenen Methode die Zuckerarten zu erkennen und zu trennen.

Mit der Zuckerlösung wurden zunächst die Vorproben auf Pentosen und Hexosen angestellt. Ich erhielt einerseits bei der Destillation mit 12% Salzsäure reichliche Mengen Furfurol, anderseits beim Behandeln mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,15 Schleimsäure und Oxalsäure. Zuckersäure konnte nicht als saures Kali-Salz erhalten werden, doch schien selbe, aus dem Reduktionsvermögen zu schliessen, in geringer Menge vorhanden zu sein.

Um festzustellen, ob Arabinose oder Xylose vorhanden, wurde der Sirup sowohl mit Benzylphenylhydrazin, wie auch mit Brom und Kadmiumkarbonat behandelt. Letztere von Bertrand[2]) angegebene Reaktion ist der Nachweis der Xylose. Das Doppelsalz der Kadmium-Xylonsäure mit Bromkadmium hat

---

[1]) Bedeutung der β Naphthylhydrozone der Zuckerarten für deren Erkennung. B. 4. pag. 4414. 2. pag. 1841.

[2]) Bull. Soz. Chin. 5. 546. 554.

die Zusammensetzung: $(C_5 H_9 O_6)_2$ Cd und $CdBr_2 + 2 H_2O$.

Die Reaktion wurde in folgender Weise ausgeführt: 1,0 gr Zucker wurde in 5 ccm Wasser gelöst mit 2,5 gr Kadmiumkarbonat gemischt, 30 gr Brom hinzugefügt, erwärmt und 12 Stunden in bedecktem Becherglase stehen gelassen. Jetzt wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, in einigen ccm Wasser aufgenommen und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Nach 24 Stunden war der Boden des Becherglases mit einer weisslichen Schicht bedeckt, welche sich bei mikroskopischer Betrachtung als ein schmieriger Körper erwies, worin sich feine Nadeln befanden. Letztere sollen sternförmig verwachsen sein, was jedoch nicht zu sehen war, auch gelang es nicht das Doppelsalz zu reinigen. Ich erhielt jedoch aus dem Zuckersirup durch Auskrystallisieren grössere Mengen Xylose und war in der Lage den sicheren Nachweis dieses Zuckers zu liefern.

Benzylphenylhydrazin bildet nach Ollendorf[1]) mit Arabinose sehr leicht ein Hydrazon. Die Schwerlöslichkeit des Benzylphenylhydrazons in 75% Alkohol ermöglicht nun die Abscheidung des Letzteren.

5,0 gr Zuckergemisch wurde mit 10 ccm Wasser aufgenommen und zu dieser Lösung eine Mischung von 6,2 gr Benzylphenylhydrazin in 60 ccm Alkohol absolut gegossen. Schon nach wenigen Stunden krystallisierte das weisse glänzende Hydrazon der Arabinose aus, welches nach einmaligem Umkrystallisieren den konstanten Schmelzpunkt 174° zeigte.

---

[1]) B. 1899 III. pag. 3236.

Trennung der Zucker mit β Naphtylhydrazin.

Die Darstellung des β Naphthylhydrazins, welches sich im Handel als salzsaures Salz befindet, ist folgende:

Salzsaures β Naphthylhydrazin wurde in heissem Wasser gelöst, heiss filtriert und die Base mit Natronlauge gefällt. Man kühlt rasch ab, saugt von den Krystallen ab und wäscht mit kaltem Wasser nach. Die freie Base wurde nun in heissem Alkohol gelöst, filtriert, mit dem gleichen Volumen Aether versetzt und erkalten lassen. Die freie Base krystallisierte sehr schön aus der Alkohol-Aethermischung. Die fast farblosen Krystalle wurden nun im Mörser mit Wasser angerieben und bis zur Lösung heisses Wasser hinzugegeben. Beim raschen Abkühlen schied sich das β Naphthylhydrazin in schönen weissen Krystallen ab, welche schnell abgesaugt und bei Lichtabschluss über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Nachdem aus der Zuckerlösung mit Benzylphenylhydrazin die Arabinose als Hydrazon entfernt war, wurde der Sirup auf dem Wasserbade mit 15 ccm säurefreier 40% Formaldehydlösung eine Stunde erwärmt und das ölige Formaldehydosazon ausgeäthert. Durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser wurde der stechende Geruch des Formaldehyds entfernt und die braungefärbte Zuckerlösung mit frischgeglühter Tierkohle entfärbt. Der Sirup wurde nun eingedampft, mit absolutem Alkohol aufgenommen und 80,0 gr einer Lösung von 3,0 gr β Naphthylhydrazin in 96% Alkohol hinzugegeben. Nach 24 Stunden schied sich eine geringe Menge eines gelblichweissen Hydrazons aus, welches nach dem Umkrystallisieren aus 96% Alkohol rein weiss war und den konstanten Schmelzpunkt des Ga-

lactose β Naphthylhydrazons zeigte, 189—190°. Durch Eindampfen des von der Galactose befreiten Sirups hoffte ich auf einfache Weise auch das leichter lösliche Hydrazon des Xylose zu erhalten, doch wurde der Sirup braun bis schwarz infolge von Zersetzungsprodukten und musste ich einen anderen Weg zur Darstellung dieses Hydrazons einschlagen. Wie schon erwähnt, hatte ich den Versuch gemacht, durch Krystallisation einen Zucker von den übrigen zu trennen. Die Zuckerlösung krystallisierte am besten über Kalk und zwar die verdünnte Lösung besser wie der dicke Sirup. Schon nach einigen Wochen hatten sich am Boden der Krystallisierschale kleine prismatische Krystalle abgeschieden, welche sich bei näherer Untersuchung als Xylose erwiesen. Auf einfache Weise gelang es mir grössere Mengen mikrokrystalline Xylose zu erhalten. Dem möglichst weit eingedampften Sirup wurde tropfenweise sehr kalter Methylalkohol zugesetzt. Es schied sich ein weisses Pulver aus, welches durch Aufstreichen auf einen Tonteller vom anhaftenden Sirup befreit wurde. Diesen krystallisierten Zucker charakterisierte ich auf folgende Weise:

1,0 gr des krystallisierten Zucker wurde in Methylalkohol gelöst und dieser Lösung 1,0 β-Naphthylhydrazin, ebenfalls in Methylalkohol gelöst, hinzugegeben. Der zirka 10,0 betragenden Lösung wurden nach der Filtration 15,0 Chloroform zugegeben und im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Es trat schon nach einigen Stunden die Abscheidung eines weissen Hydrazons ein, welches den Schmelzpunkt 123—124° zeigte. Das Vorhandensein der Xylose ist also wohl mit Bestimmtheit nachgewiesen.

Zur weiteren Charakteristik des krystallisierten Zuckers stellte ich dessen Schmelzpunkt und spezifische Drehung fest. Der Schmelzpunkt lag zwischen 143° und 144°. Xylose hat den Schmelzpunkt 145°. Die spezifische Drehung stimmte mit der der Xylose fast genau überein $[a]_D = + 21^0$.

Die Furfurolbestimmung ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz 0,1743

Kondens. Produkt aus Furfurol u. Barbitursäure 0,2022

% Furfurol 55,64,

reine Xylose soll eine Furfurolmenge von 56—57 % liefern.

Die Dextrose wurde auf folgende Weise im Zuckergemisch bestimmt. Der Sirup wurde möglichst weit eingedampft, dann mit 15,0 Wasser und 15,0 Alkohol aufgenommen. Jetzt wurde die Arabinose mittels Benzylphenylhydrazin und die Galactose mit β Napthylhydrazin entfernt. Zu bemerken war bei der letzten Operation, dass das überschüssige β Naphthylhydrazin mit Formaldehyd und Ausäthern mit Essigäther entfernt wurde. Die braune Zuckerlösung wurde nun mit Tierkohle entfärbt und durch wiederholtes Eindampfen vom Formaldehyd befreit. Der Sirup wurde nun eingedampft und mit einer Lösung von 1,0 gr Diphenylhydrazin in 25 ccm Alkohol unter Rückfluss erwärmt. Es wurde nun Aether bis zur beginnenden Trübung zugegeben und im verschlossenen Kölbchen stehen gelassen. Es schieden sich prachtvolle Krystalle von Dextrose-Diphenylhydrazon aus, welche den konstanten Schmelzpunkt 160 bis 161° zeigten.

Das Zwischenprodukt.

Schon im ersten Teil der Arbeit erwähnte ich eines bei der unvollkommenen Hydrolyse entstehenden Körpers, der als Zwischenprodukt zwischen Schleim und Zucker aufzufassen ist. Der Körper hat nämlich einerseits seine schleimige Beschaffenheit verloren und reduziert anderseits keine Fehlingsche Lösung, ist aber durch weitere Hydrolyse in Hexosen und Pentosen spaltbar. Denselben Körper erhielt ich in Form des Barytsalzes beim Behandeln der mit Baryumkarbonat neutralisierten Zuckerlösung, durch Alkohol. Um eine möglichst grosse Menge des Körpers zu gewinnen hydrolisierte ich den Schleimkörper mit 0,5 % Schwefelsäure nur 1—1½ Stunden auf dem Wasserbade, bis Alkohol die Lösung nicht mehr in Fäden und Flocken sondern in Form eines weissen Pulvers fällte. Die filtrierte Lösung wurde in langsamen Strahl in eine Alkohol-Aether-Mischung 3 : 1 gegossen, wobei der Körper in weissen Flocken ausfiel. Der ausgeschiedene Körper wurde abfiltriert und mit Alkohol-Aether bis zur neutralen Reaktion nachgewaschen, dann auf einen Tonteller ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Der Körper war in Wasser sehr leicht löslich und reagierte stark sauer. Auch nach mehrmaligem Auflösen des Körpers in Wasser und Fällen mit Alkohol-Aether war kein Körper von neutraler Reaktion zu erhalten. Aus einem neutralen Schleim ist also durch Hydrolyse ein Körper entstanden, der den Charakter einer Säure besitzt. In der Natur finden wir einen ähnlichen Vorgang, indem viele Pectinstoffe, welche hydrolytische Produkte des neutralen Pectins sind, die Eigenschaft schwächster Säuren besitzen.

Fremy[1]) untersuchte z. B. Pectinstoffe und kommt zu dem Resultat, dass die Pectinstoffe wasserärmere Formeln wie die Kohlehydrate besitzen, ferner stellt Chodnew[2]) fest, dass durch Behandeln von Pectin mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien das Pectin in Pectinsäure übergeht. Giraud[3]), ein Schüler Fremys, untersuchte Pflanzenschleime und teilt sie zur Klasse der Pectinkörper. Diese Resultate geben uns Aufklärung über dieses sonderbare Verhalten des Schleimkörpers. Feststehend ist jedenfalls, dass die Pectinstoffe und die Pflanzenschleime sehr nahe verwandte Körper sind.

Der Körper reduzierte Fehlingsche Lösung nicht und trat erst nach längerem Kochen geringe Rotfärbung auf. Mit 12 % Salzsäure erhitzt bekam ich starke Furfurolreaktion. Mit Salpetersäure von spez. Gewicht 1,15 auf dem Wasserbade erwärmt erhielt ich Schleimsäure. In Alkalien war der Körper mit goldgelber Farbe löslich und gab auf Zusatz von Jod beim Erhitzen Jodoformreaktion. Mit Baryum, Silber, Mercurisalzen trat keine Fällung ein. Mercuronitrat fällte den Körper bei gewöhnlicher Temperatur in Form einer Gallerte, beim Erwärmen der Lösung auf 40° wurde der Niederschlag flockig. Kupfersalze fällten die Lösung nicht. In Methylalkohol war der Körper in geringer Menge löslich.

Bestimmung der Galactose im Zwischenkörper.

Von Interesse war die quantitative Galactose-Bestimmung im Zwischenprodukt. Ich hatte erwartet,

---

[1]) Ann. Chem. et d. Phys. 24. (3).

[2]) Liebigs Annal. 51 pag. 355.

[3]) Ref. Ber. 8. pag. 340. Comptes. rend. 80. 477.

hier dieselben Verhältnisse von Galactan und Pentosan wie im Schleimkörper anzutreffen. Wie jedoch aus den nachfolgenden Analysenresultaten ersichtlich, hat sich das Verhältnis verschoben, welches wohl dadurch zu erklären ist, dass die Galactangruppen bei der Hydrolyse schwerer in Galactose übergeführt werden, wie das Pentosan in Pentose. Die quantitative Bestimmung wurde wie beim Schleimkörper ausgeführt.

Angewandte Substanz	Gewogene Schleimsäure auf 10,0 berechnet	Gesamte Schleimsäure	% Galactose	% Galactan
1. 10,0.	0,7917	1,1250	15,0	12,79
2. 5,0.	0,8123	1,1456	15,26	13,01
3. 5,0.	0,8240	1,1573	15,42	13,15

Bestimmung des Pentosane im Zwischenkörper.

Die Bestimmung wurde wie beim Schleimkörper angegeben, nach der Methode von „Jäger und Unger“ ausgeführt. Auch hier hatten sich die Verhältnisse verschoben, wie ja auch nicht anders zu erwarten war, und fand ich zirka 10 Prozent Pentosan weniger, wie im Schleimkörper.

I.

Angewandte Substanz	0,1563
Kondens. Produkt	0,1450
% Furfurol	43,22
% Pentosan	79,52

II.

Angewandte Substanz	0,1374
Kondens. Produkt	0,1269
% Furfurol	43,03
% Pentosan	79,17

Das Kaliumsalz des Zwischenkörpers.

Der saure Charakter des Zwischenkörpers liess die Gegenwart von Karboxylgruppen vermuten. Durch die Elementar-Analyse war deren Gegenwart nicht festzustellen, da einerseits der Körper sehr hygroskopisch war und anderseits die Differenzen zwischen O und H so gering sind, dass sie innerhalb der Fehlergrenze liegen. Ich versuchte nun auf dem Wege der Salzbildung zum Ziele zu gelangen und gelang es mir nicht nur Salze von konstanter Zusammensetzung darzustellen, sondern auch einen Ester herzustellen.

Der Zwischenkörper löste sich, wie schon erwähnt, in KOH mit goldgelber Farbe. Diese Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und das Kaliumsalz des Zwischenkörpers mit Alkohol gefällt. Das überschüssige Kaliumacetat wurde durch Auswaschen mit Alkohol entfernt. Es wurde nicht die alkalische Lösung mit Alkohol gefällt, weil die überschüssige Kalilauge schwer durch Auswaschen zu entfernen war, wogegen das Kaliumacetat leicht entfernt werden konnte. Das Kaliumsalz stellte ein weisses Pulver dar, welches sich in Wasser mit goldgelber Farbe löste und auf Lackmus nicht einwirkte.

Kaliumbestimmung I.

Angewandte Substanz	0,3120
$K_2 S O_4$	0,0663
% Kalium	9,54

Kaliumbestimmung II.

Angewandte Substanz	0,2460
$K_2 SO_4$	0,0539
% Kalium	9,839

Für einen Körper von der Zusammensetzung $C_{26} H_{42} O_{22} K_2$ sind 9,98 % Kalium berechnet. Die Verbrennung ergab sehr wechselnde Resultate, welches wohl darauf zurückzuführen war, dass der Körper sehr hygroskopisch war.

Baryumverbindung des Zwischenproduktes.

10,0 Zwischenkörper wurde in 100,0 Barytwasser auf dem Wasserbade gelöst. Die Lösung war goldgelb und entwickelte beim Erwärmen einen eigentümlichen, aromatischen Geruch. Diese Flüssigkeit wurde in 1000,0 gr 96 % Alkohol hineinfiltriert, wobei sich ein schmutzig weisser Körper abschied, welcher abfiltriert und durch wiederholtes Auflösen und Fällen gereinigt wurde.

Die Baryumverbindung stellte ein schmutzig weisses, hygroskopisches, in Wasser sehr leicht lösliches, Pulver dar. Der Körper gab sämtliche Hexosen und Pentosenreaktionen, reduzierte aber Fehling'sche Lösung nicht und drehte bei der Untersuchung im Polarisationsapparat stark links. Eine 5 %ige Lösung drehte im 20 cm Rohr 4,3 ° nach links. Nach dem Behandeln der Lösung mit Salzsäure ging die Links-Drehung allmählig zurück und nach 5stündiger Inversion war eine Rechtsdrehung von + 3,2 ° zu verzeichnen.

Baryumbestimmung I.

Angewandte Substanz	0,2210
$Ba SO_4$	0,0593
% Baryum	15,8

Baryumbestimmung II.

Angewandte Substanz	0,2563
$BaSO_4$	0,0701
% Baryum	16,09

Berechnet sind für einen Körper von der Zusammensetzung $C_{26}H_{42}O_{22}Ba$ 16,28 % Baryum.

Elementaranalyse der Baryumverbindung.

Die besten Resultate ergab die Verbrennung mit Mischung mit Kupferoxyd.

Verbrennung I.

Angewandte Substanz	0,2312
CO_2	0,3085
% C	36,4
H_2O	0,1116
% H	5,4

Verbrennung II.

Angewandte Substanz	0,1842
CO_2	0,2476
% C	36,66
H_2O	0,0864
% H	5,24

Für eine Verbindung von der Formel $C_{26}H_{42}O_{22}Ba$ sind berechnet C 36,98 %, H 5,016 %.

Wie aus den Analysenresultaten ersichtlich, hatte ich ein „zu wenig" an Kohlenstoff und ein „zu viel" an Wasserstoff zu verzeichnen. Es gelang mir jedoch nicht, bessere Resultate zu erzielen, obschon ich alle Vorsichtsmassregeln gebrauchte, um die Verbindung möglichst trocken in das Mischrohr zu bringen. Der Versuch, im Schiffchen zu verbrennen, glückte auch

nicht, da der Körper sich aufblähte und dann einerseits ein Verlust an Baryum zu verzeichnen war, anderseits das Baryum bedeutende Menge Kohlenstoff zurückhielt.

Die Kupferverbindung des Zwischenproduktes.

Der 10 % wässerigen Lösung des Baryumsalzes wurde unterm Erwärmen konzentrierte Kupferacetatlösung hinzugegeben. Die blaugrüne Lösung wurde nun in das doppelte Volumen Alkohol gegossen und schied sich die Kupferverbindung des Zwischenkörpers in blaugrünen Flocken aus. Die blaugrüne Farbe ging beim Trocknen in eine rein grüne über. Aus der salzsauren Lösung der Verbindung schied Schwefelwasserstoff kein Cu S ab, sondern es trat nur eine Dunkelfärbung auf, ebenso war mit Ferrocyankali keine Fällung, wohl aber eine Rotfärbung zu bemerken. Zur quantitativen Bestimmung des Kupfers wurde die Verbindung verascht, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen und das Kupfer als Cu_2S bestimmt.

I. Kupferbestimmung:

Angewandte Substanz	0,251
Cu_2S	0,0261
% Cu	8,318

II. Kupferbestimmung:

Angewandte Substanz	0,286
Cu_2S	0,0303
% Cu	8,402

Für eine Verbindung von der Formel $C_{26}H_{42}O_{22}Cu$ sind 8,264 % Cu berechnet.

Die Silberverbindung des Zwischenkörpers.

Die Silberverbindung wurde aus dem Baryumsalz mit Silberacetat dargestellt und hatte sie eine anfänglich gelbweisse Farbe, welche jedoch nach 1 Stunde immer dunkler wurde. Die Silberverbindung war nicht zu analysieren. Nach 12 Stunden war die trockene Verbindung im Glase völlig zu einer schwarzen, glänzenden Masse zusammengelaufen.

Acetylierung des Zwischenprodukts.

5,0 gr Zwischenprodukt wurden mit je 10,0 Essigsäureanhydrid und Eisessig drei Stunden unter Rückfluss gekocht. Das in dem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig selbst auf dem Wasserbade unlösliche Zwischenprodukt, löst sich bei erhöhter Temperatur allmählich zu einer ziemlich klaren Flüssigkeit auf. Diese wurde unter Umrühren in 1 kg kaltes Wasser gegossen, wobei sich die Acetylverbindung in Flocken abschied. Der abgesaugte Körper wurde mit heissem Wasser nachgewaschen, dann mit Alkohol angerieben und wieder gewaschen, bis das abfliessende Wasser neutral reagierte. Nach dem Trocknen wurde das Produkt in Aceton gelöst und die filtrierte Lösung an der Luft stehen gelassen. Das Aceton verdunstete und liess die Acetylverbindung in fast weissen Lamellen, welche sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben liessen, zurück.

In Chloroform und Eisessig ist der Körper ebenfalls leicht löslich, unlöslich dagegen in kaltem Wasser und Alkohol. In verdünnter Kalilauge löste es sich zu einer goldgelben Flüssigkeit.

Acetylbestimmung.

2,0 gr Aetzkali wurde in 20,0 Wasser gelöst, dann der Ester hinzugegeben und $^1/_4$ Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbade erwärmt. Der Kolben wurde nun mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der in der einen Durchbohrung den Tropftrichter, in der anderen ein Ableitungsrohr mit Sicherheitskugel zur Vermeidung des Ueberspritzens trug. Letzteres war mit einem absteigenden Kühler verbunden, dessen Vorstoss in eine Vorlage unter Wasser mündete. Nun wurde durch den Tropftrichter Phosphorsäure im Ueberschuss hinzugegeben und abdestilliert. Es wurde noch 5 Mal unter Zugabe von je 15—20 ccm Wasser abdestilliert und reagierte der Abfluss ziemlich neutral. Das Destillat wurde am Rückflusskühler auf zirka 70° erwärmt, um es von der Kohlensäure zu befreien und dann nach dem Erkalten mit $N/_{10}$ KOH titriert.

I.

Angewandte Substanz	0,2025
Verbrauchte ccm $N/_{10}$ KOH	20,8
Acetyl	44,39 %

II.

Angewandte Substanz	0,4203
Verbrauchte ccm $N/_{10}$ KOH	43,5
Acetyl	44,54 %

Berechnet für einen Körper von der Zusammensetzung $C_{26}H_{31}O_{22}(CH_3CO)_{13}$ sind 44,59 % Acetyl.

Elementaranalyse der Acetylverbindung.

Der Körper wurde bei 105° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt:

Angewandte Substanz	0,1567
CO_2	0,2821
% C	49,55
H_2O	0,0745
% H	5,34

Berechnet für einen Körper von der Zusammensetzung $C_{26}H_{31}O_{22}(CH_3CO)_{13}$ sind % C 49,75; % H 5,62; % O 44,63.

Aus den Analysendaten lässt sich die Bruttoformel für die Verbindung berechnen.

$$\frac{44,5}{X} = \frac{CH_3CO}{C_2} = \frac{24 \cdot 44,5}{43 \cdot 0228} = 24,83\ \%\ C$$

$$\frac{44,5}{y} = \frac{CH_3CO}{H_3} = \frac{3 \cdot 0228 \cdot 44,5}{43 \cdot 0228} = 3,126\ \%\ H$$

$$\frac{44,5}{z} = \frac{CH_3CO}{O} = \frac{16 \cdot 44,5}{43 \cdot 0228} = 16.55\ \%\ O$$

Die 44,5 % Acetyl enthalten also 24,83 % C; 3,126 % H und 16,55 % O. Mithin bleibt für die übrige Atomgruppe:

49,55	5,340	45,11
— 24,83	— 3,126	— 16,55
24,72 % C	2,214 % H	28,56 % O

Also ist:

Rest des Kohlehydrats:

24,72 % C : 12 = 2,060 : 1,0344 = 2 . 13 = 26 C
2,214 % H : 1,0076 = 2,1986 : 1,0344 = 2,126 . 13 = 27.63 H
28,58 % O : 16 = 1,785 : 1,0344 = 1,724 . 13 = 22 O

Acetyl:

24,83 % C : 12 = 2,0692 : 1,0344 = 2 . 13 = 26 C
3,126 % H : 1,0076 = 3,1043 : 1,0344 = 3 . 13 = 39 H
16,55 % O : 16 = 1,0344 : 1,0344 = 1 . 13 = 13 O

Nach dieser Berechnung würde die Formel $C_{26} H_{28} O_{22} (CH_3 CO)_{13}$ wahrscheinlich sein; der Rest ist jedoch zweifellos ein Kohlehydrat und müsste demnach die Formel $C_{26} H_{31} O_{22} (CH_3 CO)_{13}$ haben.

Einwirkung von Hydroperoxyd auf den Schleim.

Die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Kohlehydrate ist in der letzten Zeit mehrfach studiert worden. Namentlich wurde den durch Oxydation der Cellulose entstehenden Produkten besondere Aufmerksamkeit zugewandt. So wurde die Einwirkung von Chlorkalk [1]), Kaliumpermanganat [2]), Kaliumchlorat und Salzsäure [3]), Wasserstoffsuperoxyd [4]), Brom und Natronlauge [5]) untersucht.

Alle diese Versuche veranlassten mich, den Schleimkörper der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auszusetzen.

50,0 gr Schleimkörper wurden mit 300,0 30% Hydroperoxyd übergossen. Auf die völlige Säurefreiheit des H_2O_2 war besonders zu achten und bringt E. Merk, Darmstadt, ein garantiert säurefreies 30 % iges Wasserstoffsuperoxyd in den Handel. Damit das Gas, welches beim Behandeln des Körpers mit Wasserstoffsuperoxyd entstand und welches ich durch Einleiten in Barytwasser als CO_2 identifizierte, entweichen konnte, war der Kolben mit einem Gärspund verschlossen. Die

---

[1]) Nastukoff, Berl. Ber. 33 [00] 2. 2237.

[2]) Nastukoff, Berl. Ber. 33 Coe. cit. u. 34 [1901] 719.

[3]) Murumow, Sack & Tollens, Berl. Ber. 34 [1901] 2, 1429.

[4]) Nastukoff, Berl. Ber. 34 [1901] 3, 3589.

[5]) Tollens u. v. Faber Berl. Ber. 32 [99] 3. 2589.

anfangs dicke, gallertartige Masse wurde immer dünnflüssiger, bis nach zwei Monaten jede Gasentwickelung aufgehört und eine klare Flüssigkeit entstanden war, welche mit Alkohol und Aether keine Fällung gab. Von dem geringen Bodensatz wurde abfiltriert und das Reaktionsprodukt der Untersuchung unterzogen. Die Flüssigkeit roch stechend sauer, reduzierte Fehlingsche Lösung schon in der Kälte und amoniakalische Silberlösung beim Kochen unter Spiegelbildung. Der stark saure Geruch liess auf flüchtige Säuren schliessen, welche ich zum grössten Teil durch ausäthern von den übrigen trennte. Durch vorsichtige Destillation wurde der Aether von dem Säuregemisch entfernt. Die verdünnt wässerige Lösung der Säuren gab mit Silbernitrat weisses Silberformiat; beim Erwärmen unter Zugabe von etwas Ammoniak trat Reduktion unter Spiegelbildung ein; es wurde natürlich die neutralisierte Säure zu diesen Versuchen verwandt. Zur sicheren Charakteristik der Ameisensäure neutralisierte ich einen Teil mit frisch gefälltem Baryumkarbonat, filtrierte vom überschüssigen Baryt ab und dampfte auf dem Wasserbade bis zum Krystallhäutchen ein. Nach 24 Stunden hatten sich reichliche Mengen prismatischer Krystalle abgeschieden in denen der Barytgehalt durch abrauchen mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure bestimmt wurde. Der Barytgehalt näherte sich jedoch nicht der für Baryumformiat berechneten Menge von 60,42 Prozent, sondern lag zirka 2 Prozent tiefer. Es lag also keine reine Ameisensäure, sondern ein Gemisch verschiedener Homologen vor. Da ich Essigsäure vermutete, kochte ich einige ccm Säure mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4

und Alkohol und war der Geruch nach Essigäther unverkennbar. Die Trennung der Ameisensäure und Essigsäure wurde nach verschiedenen Methoden versucht. Da ich vermutete, eventuell auch noch Propionsäure und Buttersäure vorzufinden, wurde folgendermassen verfahren:

10,0 gr Säure wurde mit Bleioxyd eingedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen, gekocht und filtriert. Etwa vorhandene Propionsäure würde sich als basisch propionsaures Blei abscheiden; es trat jedoch so wenig Ausscheidung ein, dass man keine Reaktion auf Propionsäure damit machen konnte. Das Blei wurde nun aus der filtrierten Lösung mit H_2S gefällt und die Lösung mit Zinkoxyd zur Trocken eingedampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol extrahiert. Essigsaures Zink ging in Lösung und ameisensaures Zink blieb zurück. Diese Trennung, die von Haberland[1]) angegeben, hat den Nachteil, dass sich beim Eindampfen der Lösung leicht basische Salze bilden. Eine quantitative Zinkbestimmung gab wechselnde Resultate. Ich versuchte nun auf andere Weise Acetat von Formiat zu trennen und fand eine bequeme Trennungsart in dem verschiedenen Löslichkeitsverhältnis der Barytsalze in Alkohol. Ich setzte einer wässrigen Lösung der Barytsalze in kleinen Portionen Alkohol zu. Es schied sich zuerst das Barymformiat aus, welches abfiltriert wurde.

Angewandte Substanz	0,2240
Ba SO_4	0,2295
% Ba	60,3 %

[1]) S. A. Ch. 38. 217.

Berechnet für Barymformiat sind 60,42 % Baryum. Bei weiteren Zusatz von Alkohol fiel nicht mehr reines Formiat, sondern ein Gemenge von Formiat und Acetat aus.

Die in Aether unlöslichen Oxydationsprodukte wurden zunächst mit Wasserdampf destilliert, um den Rest der flüchtigen Säure überzutreiben. Im Destillat, welches mit Natriumkarbonat eingedampft wurde, war nur Essigsäure und Ameisensäure nachzuweisen. Die Lösung der nicht flüchtigen Säuren wurde nun mit frisch geglühter Tierkohle entfärbt und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei wieder Braunfärbung der Flüssigkeit eintrat. Die zirka 30,0 gr betragende sehr saure Flüssigkeit liess ich nun mehrere Tage in der Kälte stehen um eventuell sich abscheidende Schleimsäure zu erhalten. Ich erhielt geringe Mengen Schleimsäure, welche sich besonders auf der Oberfläche der Flüssigkeit abschied. Die Identität der Schleimsäure stellte ich mittels der Pyrrolreaktion fest. Die Schleimsäure wurde nämlich in Ammoniak gelöst, das Ammonsalz eingedampft und der trockenen Destillation unterworfen. Die aufsteigenden Dämpfe wurden auf einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan einwirken gelassen, wobei sich selber schön rot färbte.

Ein Teil der von der Schleimsäure befreiten Lösung wurde mit Kaliumkarbonat neutralisiert und mit Essigsäure angesäuert. Es gelang mir nicht zuckersaures Kali zu erhalten, da die vorhandene Zuckerlösung braun und schmierig geworden war. Einen anderen Teil der Säure sättigte ich nun mit frisch gefälltem Baryumkarbonat und fällte das Barytsalz mit absolutem Alkohol. Durch wiederholtes Auflösen

und Fällen erhielt ich einen weissen Körper der sich als „Trioxyglutarsaures Baryt“ erwies.

Angewandte Substanz	0,2145.
Bas SO_4	0,1582
% Ba	43,42

Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz	0,2341
CO_2	0,1648
% C	19,2
H_2O	0,0420
% H	2,00

Die Verbrennung wurde mit Bleichromat ausgeführt. Für eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_5 H_6 O_7 Ba$ sind berechnet 43,57 % Ba, 19,02 % C, 1,916 % H, 35,54 % O.

Die Eigenschaften der Trioxyglutarsäure ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung zu reduzieren, Fehlingsche Lösung aber nicht zu verändern, war ebenfalls vorhanden.

Resultate der Arbeit.

1. Der Schleimkörper zeigt neutrale Reaktion und enthält zirka 2,64 Prozent Cellulose.
2. Der Schleimkörper liefert mit Salzsäure erhitzt reichliche Mengen Furfurol und mit Salpetersäure geringe Mengen Schleimsäure.
3. Bei der Hydrolyse des Schleims entsteht Xylose und Arabinose in grosser Menge, Dextrose und Galactose in geringerer Menge.
4. Die Elementaranalyse des Schleimkörpers ergibt einen geringeren C-Gehalt als der Formel $C_5H_8O_4$

entspricht und ist der Körper als eine Verbindung von Pentane und Hexane aufzufassen.

5. Die Elementarzusammensetzung des Schleimkörpers kann durch folgende Formel ausgedrückt werden: $(C_5H_8O_4)_9\ C_6H_{10}O_5$.
6. Durch unvollkommene Hydrolyse entsteht ein Körper saurer Natur, der ebenfalls aus Pentane und Hexane besteht.
7. Dieser Körper ist als Zwischenprodukt zwischen Schleim und Zucker anzusehen.
8. Der Zwischenkörper liefert Salze von konstanter Zusammensetzung und kann seine Zusammensetzung durch die Formel $[C_{26}H_{44}O_{22}]_x$ ausgedrückt werden.
9. Bei der Oxydation mit Hydroperoxyd liefert der Schleim. Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Schleimsäure und Trioxyglutarsäure.

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht Herrn Obermedizinalrat Hofrat Professor Dr. Hilger, unter dessen liebenswürdigem und tatkräftigen Beistand vorliegende Arbeit enstand, meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

München.

Laboratorium für angewandte Chemie
der Kgl. Universität.

Lebenslauf.

Ich Jodocus Fiehe wurde am 8. April 1874 zu Rheine geboren als Sohn des prakt. Arztes Dr. med. Ant. Fiehe. Nach Besuch des Gymnasium Dyonisionum zu Rheine und des Progymnasium in Rietberg, trat ich am 1. April 1893 in die Apotheke des Herrn Apotheker Sauermost in Vreden ein und bestand im März 1896 das pharmazeutische Gehilfenexamen in Münster. Hierauf konditionierte ich 2 Jahre in Siegburg, Harburg und Rheine, diente dann 3/4 Jahr beim Königin Olga-Regiment in Stuttgart und verbrachte mein letztes Konditionsjahr in Beuel a. Rh. und Dresden. Im April 1900 bezog ich die Universität München und bestand im November 1901 das pharmazeutische Staatsexamen. Im Juni 1902 machte ich das Verbandsexamen und am 22. Februar 1904 bestand ich das Examen rigorosum.